

DERWENT-ACC-NO: 2003-358539

DERWENT-WEEK: 200569

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Two-photon polymerizing composition, used in production of three-dimensional moldings with fine structures, comprises two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers

INVENTOR: AKIBA, M; KAWAMATA, J

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0268989 (September 5, 2001) , 2001JP-0268990 (September 5, 2001) , 2001JP-0268991 (September 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
US 20050231776 A1			October 20, 2005	N/A
US 20050231776 A1		G03H 001/02		
JP 2003073410 A			March 12, 2003	N/A
016		C08F 002/50		
US 20050156147 A1			July 21, 2005	N/A
000		C08G 002/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
US20050231776A1	September 4, 2002	Div ex	2002US-0233424
US20050231776A1	February 23, 2005	N/A	2005US-0062936
JP2003073410A	September 5, 2001	N/A	2001JP-0268989
US20050156147A1	September 4, 2002	Div ex	2002US-0233424
US20050156147A1	February 23, 2005	N/A	2005US-0062948

INT-CL (IPC) : C08F002/50 , C08G002/00 , G03H001/02

RELATED-ACC-NO: 2003-486983, 2003-639924

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073410A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has specific formula.

DETAILED DESCRIPTION - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has formula (1).

$X2-(CR4=CR3)-a-C(=O)-(CR1=CR2)-a-X1$ (1)

$X1, X2$ = aryl or hetero ring group;

$R1$ to $R4$ = hydrogen atom or substitution group;

n, m = integer of 1-4

USE - The two-photon polymerizing composition is used for multi-photon polymerization.
ADVANTAGE - Three-dimensional moldings with fine structure are obtained.

CHOSEN-DRAWING: DWG.0/0

TITLE-TERMS: TWO PHOTON POLYMERISE COMPOSITION PRODUCE THREE DIMENSION MOULD
FINE STRUCTURE COMPRISE TWO PHOTON ABSORB MATERIAL
POLYMERISE
MONOMER OLIGOMER

DERIVENT-CLASS: A18 E13 E14 E15 L03 P81 P83 P84 T03 V07

CPI-CODES: A04-B; A10-B06;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]
018 ; P0000 ; H0237*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2595*R L2506 ; K9847*R K9790
Polymer Index [1.2]

018 ; ND04 ; N9999 N7307 N6440 ; K9858-K9847 K9790
Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D18*R D22*R D12 D10 D55 D51 D54 D56 D57 D59 ; C999 C077
C000

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers:

C2003-094916

☐ Generate Citation ☐ Print

First Hit Previous Doc Next Doc Go to Doc#

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Mar 12, 2003

PUB-NO: JP020030734410A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 20030734410 A
TITLE: TWO-PHOTON POLYMERIZABLE COMPOSITION AND ITS PHOTOPOLYMERIZATION METHOD

PUBN-DATE: March 12, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
AKIBA, MASAATSU
KAWAMATA, JUN
COUNTRY

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME
FUJI PHOTO FILM CO LTD
COUNTRY

APPL-NO: JP2001268989
APPL-DATE: September 5, 2001

INT-CL (IPC): C08F 2/50

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-photon polymerizable composition having a good sensitivity to a two-photon polymerization, excellent stability and the synthesis of which is easy, and also provide its photopolymerization method.

SOLUTION: The composition capable of photopolymerizing through the two-photon absorption in which at least two-photon absorbing material and a polymerizable monomer or a polymerizable oligomer are contained and the material is a compound represented by the formula (1) X2-(-CR4-CR3-m-C(=O)-(-CR1-CR2-n-X1)wherein, X1 and X2 are each an aryl group or a heterocyclic group; R1-R4 are each hydrogen or a substituted group and some of them may form a ring by binding each other; when n and m are two or more, some of R1-R4 may be the same or different and n and m are each an integer of 1-4. The photopolymerization method therefor is also provided.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

Previous Doc Next Doc Go to Doc#

NOVELTY - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073410A
BASIC-ABSTRACT:

RELATED-ACC-NO: 2003-486983; 2003-639924

INT-CL (IPC): C08F 2/50; C08G 2/00; G03H 1/02

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTION
US20050231776A1	September 4, 2002	2002US-0233424	Div ex
US20050231776A1	February 23, 2005	2005US-0062936	
JP2003073410A	September 5, 2001	2001JP-0268989	
US20050156147A1	September 4, 2002	2002US-0233424	Div ex
US20050156147A1	February 23, 2005	2005US-0062948	

APPLICATION-DATA:

PATENT-FAMILY:	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
☐	US 20050156147 A1	July 21, 2005		000	C08G002/00
☐	JP 2003073410 A	March 12, 2003		016	C08F002/50
☐	US 20050231776 A1	October 20, 2005		000	G03H001/02

Search Selected Search All Clear

PRIORITY-DATA: 2001JP-0268989 (September 5, 2001), 2001JP-0268991 (September 5, 2001), 2001JP-0268990 (September 5, 2001)

PATENT-ASSIGNEE: FUJIFILM PHOTO FILM CO LTD
ASSIGNEE: FUJIF

INVENTOR: AKIBA, M; KAWAMATA, J

TITLE: Two-photon polymerizing composition, used in production of three-dimensional moldings with fine structures, comprises two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers

DERMENT-ACC-NO: 2003-358539
DERMENT-WEEK: 200569
COPYRIGHT 2007 DERMENT INFORMATION LTD

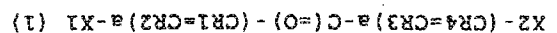
l6: Entry 2 of 2
File: DWPI
Oct 20, 2005

Generate Collection Print

End of Result Set
First Hit
Previous Doc
Next Doc
Go to Doc#

absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has specific formula.

DETAILED DESCRIPTION - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has formula (1).



X1, X2 = aryl or hetero ring group;

R1 to R4 = hydrogen atom or substitution group;

n, m = integer of 1-4

USE - The two-photon polymerizing composition is used for multi-photon polymerization.

ADVANTAGE - Three-dimensional moldings with fine structure are obtained.

CHOSEN-DRAWING: DWG.0/0

TITLE-TERMS: TWO PHOTON POLYMERISE COMPOSITION PRODUCE THREE DIMENSION Mould FINE STRUCTURE COMPRISE TWO PHOTON ABSORB MATERIAL POLYMERISE MONOMER OLIGOMER

DERWENT-CLASS: A18 E13 E14 E15 L03 P81 P83 P84 T03 V07

CPI-CODES: A04-B; A10-B06;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0000 ; H0237*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2595*R L2506 ; K9847*R K9790 Polymer Index [1.2] 018 ; ND04 ; N9999 N7307 N6440 ; K9858 K9847 K9790 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D18*R D22*R D12 D10 D55 D51 D54 D56 D57 D59 ; C999 C077 C000

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers : C2003-094916

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)
(12) 公開特許公報 (A)
(11) 特許出願公開番号
特開2003-73410
(P2003-73410A)
(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int. Cl.
C 08 F 2/50
F 1
C 08 F 2/50
4 J 0 1 1
フ-73-1* (参考)
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 項)

(21) 出願番号 特願2001-268889(P2001-268889)
(22) 出願日 平成13年9月5日 (2001.9.5)
(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県横浜市中区210番地
(72) 発明者 秋澤 雅昭
神奈川県横浜市市中区210番地
富士写真フイルム株式会社内
(72) 発明者 川俣 純
北海道札幌市北区北25条西5丁目2-15-701
(74) 代理人 100106647
井上士 小堀 昌平 (外4名)

(54) 発明の名称 2光子重合性組成物及びその光重合方法
最終頁に続く

(57) 【要約】
【課題】 2光子重合の速度が良く、合成が容易で安定性にも優れた2光子重合組成物及びその光重合方法を提供すること。
【解決手段】 少なくとも2光子吸収材料と重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとを含有し、2光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸収材料が下記一般式(1)で表される化合物である2光子重合性組成物及びその光重合方法。
一般式(1)
$$X^2-(-C(R^1)=C(R^2)-)_n-C(R^1)=C(R^2)-$$

式中X¹、X²は各々アリール基又はヘテロ原子を表し、R¹、R²は各々水素原子または置換基を表し、R¹、R²のうちいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以上の場合、指数個のR¹、R²は同一でも異なってもよく、nおよびmは各々1〜4の整数を表す。

吸収面積は、通常非常に小さく1GM(ただし1GM= $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ phot}$ 程度である。したがって、非共鳴2光子吸収を利用した種々の応用においても、いずれも感度は極めて低く、高パワーのレーザー光源が必要になるが、このことが非共鳴2光子吸収を応用する上で大きな障害となっ

ている。

【0005】近年、非共鳴2光子吸収断面積の比較的大

きな化合物が報告されており、それらの化合物を用いた2

光子超微細光造形の例は、例えば以下の文献に記載され

ている。(すなわち、B. H. Compston, N.

ature, 1999, 398, 51, K. D. Bel

field, J. Phys. Org. Chem., 2

000, 13, 837.)

【0006】しかしこれらの例では、用いることが可能

なレーザー光源の波長が730~800nmと狭い範囲

であり、この波長範囲に適合する極めて限られた2光子

吸収化合物でしか効率的な2光子重合を行うことができ

ないのが現状である。また、これらの文献に示された化

合物の多くは、合成が難しく、また化合物の安定性も良

くない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しよう

とする課題は、幅広い波長範囲のレーザー光が使用でき

る。【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者の鋭意

検討の結果、2光子吸収波長の調整が容易に可能で、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2光子吸収材料及重合性モノ

マーもしくは重合性オリゴマーを含む、2光子吸収

により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸

収材料及下記一般式(1)で表される化合物であること

を特徴とする2光子重合性組成物。

一般式(1)

$$X^2-(-C(R^1)=C(R^2)-)_n-C(=O)-(-C(R^1)=C(R^2)-)_m-X^1$$

(式中、X¹ およびX² は置換もしくは無置換のアリ-

ル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが

表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ独立に、水素原子、また

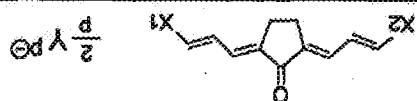
は置換基を表し、R¹、R² およびR³ はそれぞれ異なるように、

同一でもそれぞれ異なるように、R¹、R² およびR³ は同一

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ は同一

互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以

上の場合、複数のR¹、R² およびR³ のうちのいくつかが



化合物番号	X1	X2	YPO
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			ClO_4^-
(13)			PF_6^-
(14)			

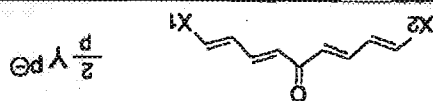
***【化2】

[0025]

[0026]

*** [43]

(15)			YPO ⁻
(16)			—
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			I ⁻
(27)			PF ₆ ⁻
(28)			ClO ₄ ⁻

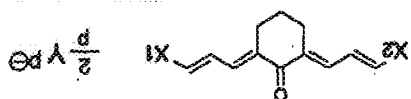


9

(6)

特開2003-73410

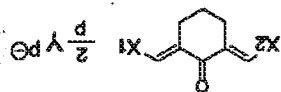
10



化合物番号	X1	X2	YPO
(28)			—
(30)			—
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			Br ⁺ ⊖
(41)			ClO4 ⁺ ⊖
(42)			PF6 ⁺ ⊖

* * (化4)

[0027]



化合物番号	X1	X2	Y
(57)			—
(58)			—
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			—
(69)			PF ₆ ⁻
(70)			H ₂ O, SO ₄ ²⁻

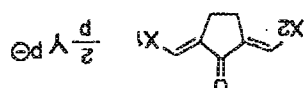
【97】 * *

[0029]

[0030]

* * * [化7]

化合物番号	X1	X2	Y [⊖]
(71)			—
(72)			—
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			ClO ₄ [⊖]
(83)			PF ₆ [⊖]
(84)			



17

(10)

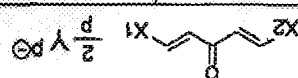
特開2003-73410

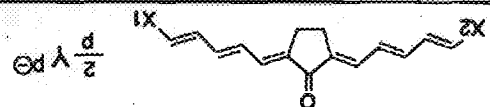
18

[0031]

* * [18]

(98)		
(97)		
(96)		
(95)		
(94)		
(93)		
(92)		
(91)		
(90)		
(89)		
(88)		
(87)		
(86)		
(85)		
化合物番号	X1	X2

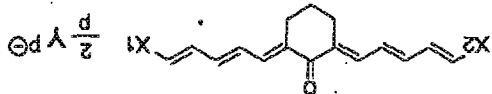




化合物番号	X1	X2	Y [⊖]
(99)			—
(100)			—
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			OMe [⊖]
(111)			PF ₆ [⊖]
(112)			

* * * [429]

[0032]



化合物番号	X1	X2	YPO
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			—
(132)			—
(133)			—
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			ClO ₄ [⊖]
(138)			PF ₆ [⊖]
(140)			

【0034】2光子吸収材料化合物の具体的合成例を示す。

【0035】合成例1 化合物(1)の合成

p-(ジメチルアミノ)フェニルチン(17.5 g, 0.1 mol)とシロキシラン(4.2 g, 0.5 mol)をトルエンに溶解し、40℃で1時間攪拌した。反応が進行するに

もなつて析出した結晶をろ過し、ろ出した結晶をクロロホルムに溶解させた後、メタノールを加え、析出した結晶をろ過した。過剰な結晶をろ過し、過剰な結晶をろ過した。

得られた化合物は¹H NMRにより構造を確認した。¹H NMR (CDCl₃-d₁) δ=2.86 (s, 4H, シロキシラン), 3.0 (s, 12H, ジメチルアミノ), 6.67 (d, 4H, ベンゼン環), 7.39 (d, 4H, ベンゼン環)。

【0037】合成例3 化合物(29)の合成

得られた化合物は¹H NMRにより構造を確認した。¹H NMR (CDCl₃-d₁) δ=3.01 (s, 12H, ジメチルアミノ), 6.67 (d, 4H, ベンゼン環), 7.38 (d, 4H, ベンゼン環), 7.46 (d, 2H, ベンゼン環), 7.6 (m, 2H, ベンゼン環)。

【0037】合成例3 化合物(29)の合成

*ル、n-アロパノール、4-アロパノール、n-アロ

ール、ジブチルアルコールなどのアルコール類；2、

2、3、3-トリブチルアルコールなどのアロパノール

溶剤；エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチ

レンジグリコールモノエチルエーテル、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル

類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合

物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせて

用いることができる。本発明の組成物中にはさらに重合

の各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0040】高分子結合剤の例としては、例えばゼラチ

ン、セルロース誘導体、チキスチレン、ロジン、エタ

ノールなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリ

プロピレン、ポリブチレン、ポリペンタレン等の炭化水

素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ

塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹

脂；ポリブチルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチルな

どのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリ

エチレン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ

樹脂の初期重合体などの合成有機高分子を挙げることがで

きる。本発明の組成物は用途に応じて、液状であって

も、固体状であってもよい。

【0041】次に、本発明の2光子重合方法について述

べる。用いるレーザー光源としては、一般式(1)の化

合物が有する線形吸収帯より長波長で、かつ、線形吸収

の存在しない波長のレーザー光を用いる。具体的には、

中心波長1000nm付近に発振波長を有する固体レー

ザー、780nm付近の発振波長を有する半導体レーザ

ーや固体レーザー、620～680nmの範囲の発振波

長を有する半導体レーザーや固体レーザーなどを用いる

ことができる。

【0042】以下に、本発明を具体的な例に基づいてさらに

詳しく説明するが、本発明の範囲はそれらに限定される

ものではない。

実施例1(1053nmのレーザー光を用いた2光子重合の例)

2光子吸収材料(表1)

紫外線硬化樹脂 イーメック社SCR-701

※1kW、パルス幅3ps、繰り返し周波数82Hzのレ

ザービームをt=300msのレンズを通して約10

0μmに集光して照射した。目視にて硬化の有無を判断

した。結果を表1に示す。

【0045】

NMRにより構造を確認した。

色結晶7、2g(収率35%)、得られた化合物は¹H

核磁気共鳴(4.98、0.05mol)を用いる。溶剤

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

を合成した。溶剤を合成した。溶剤を合成した。

【表1】

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	照	比較例
(1)	有	本発明
(9)	有	本発明
(16)	有	本発明
(31)	有	本発明

[10046]

実施例2 (780nmのレーザー光を用いた2光子重合の例)

重合液組成

2光子吸収材料 (表2)

0.1 質量部

紫外線硬化樹脂 740メックスSCR-701

100 質量部

[10047] 性能評価

*0.0μmに紫外光を照射した、目視にて硬化の有無を判断した。結果を表2に示す。

波長780nm、平均パワー40mW、尖頭パワー7kW、パルス幅100fs、繰り返し周波数48MHzの

[10048]

レーザービームをt=300mmのレンズを通して約1* [表2]

【表2】

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	照	比較例
(16)	有	本発明
(18)	有	本発明
(22)	有	本発明
(89)	有	本発明

[10049]

【発明の効果】以上の評価結果から、用いるレーザー光* 子重合組成物を提供することができる。

フロントページの続き

フォーム(参考) 4J011 QA03 QA04 QA05 QA08 QB19

SAB1 SA62 UA02 WA01 WA07

WA10

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] about 2 photon polymerization nature constituent which carries out induction of the 2 photon polymerization reaction efficiently using two-photon absorption, this invention originates in the high spatial resolving power of two-photon absorption, and can produce the three-dimension hyperfine structure according to photopolymerization -- it is overly related with a detailed Mitsuzo form 2 photons.

[0002]

[Description of the Prior Art] Usually, the matter absorbs one photon of the energy equivalent to excitation energy, and is excited, and the photon of the energy with which this energy is not absorbed. However, when luminous intensity is very strong, two photons with which the sum of photon energy is equivalent to excitation energy may be absorbed by coincidence (off-resonance two-photon absorption). If this property is used, the photoreaction can be started only near the focus which narrowed down light with the lens, the location of the arbitration of space can be chosen, and an excitation state can be made and used.

[0003] as the application using the excitation state generated by off-resonance two-photon absorption -- three-dimension optical recording, 2 photon imaging, and an optical therapy (photograph dynamic therapy: P, DT) -- and the detailed Mitsuzo form is overly known 2 photons. It is possible overly to produce the detailed three-dimensional structure by making a polymerization reaction cause in very minute space in a detailed Mitsuzo form 2 photon especially, fully using the advantage that the spatial resolving power of off-resonance two-photon absorption is very high.

[0004] However, off-resonance two-photon absorption cannot happen very easily. The two-photon absorption cross section which shows the ease of happening of two-photon absorption is 1GM (however, 1GM=1x10⁻⁵⁰ cm⁴ s molecule⁻¹ photon⁻¹) extent usually very small. Therefore, also in the various application using off-resonance two-photon absorption, although sensitivity is very low and the high power laser light source is needed, each has been a serious failure, when this applies off-resonance two-photon absorption.

[0005] in recent years, the comparatively big compound of the off-resonance two-photon absorption cross section was reported, it got down, and those compounds were used -- the example of a detailed Mitsuzo form is overly indicated by the following reference 2 photons. (2000 Nameiy, B.H. Cumpston et al., Nature, 1999, 398 and 51, K.D. Belfield et al., J. Phys. Org. Chem., 13, 837.)

[0006] However, in these examples, the wavelength of the laser light source which can be used is 730-800nm and the narrow range, and the present condition is that only the two-photon absorption compound which suits this wavelength range and which was restricted extremely can perform efficient 2 photon polymerization. Moreover, composition is difficult for many of compounds shown in these reference, and is not [the stability of a compound] good.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve

contains the two-photon absorption compound which can adjust 2 in all photon absorption wavelength to the wavelength of the laser light to be used so that the laser light of the broad wavelength range can be used, its sensibility of 2 photon polymerization is good, and composition is easy and is offering 2 photon polymerization constituent excellent also in stability, and its photopolymerization approach.

[Means for Solving the Problem] Paying attention to adjustment of two-photon absorption wavelength being easily possible, and a compound with the large two-photon absorption cross section being important, it found out that this invention was solved by following (1) and (2) as a result of wholeheartedly examination of the artificers of this invention.

[0009] (1) 2 photon polymerization nature constituent which contains a two-photon absorption ingredient, a polymerization nature monomer, or polymerization nature oligomer at least, and is characterized by being the photopolymerization nature constituent which can be photopolymerized by two-photon absorption, and a two-photon absorption ingredient being the compound expressed with the following general formula (1).

General formula (1)

$$X2-(CR4=CR3)-m-C(=O)-(-CR1=CR2)-n-X1 \text{ (among a formula) } X1 \text{ And } X2 \text{ The heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / a permutation, or] is expressed. It may be the same, or you may differ, respectively, and it is R1, R2, and R3. And R4$$

Independently, respectively A hydrogen atom or a substituent is expressed and it is R1, R2 and R3. And R4 Inner some may join together mutually and may form a ring. the case where n and m are two or more -- two or more R1, R2, and R3 And R4 It may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0010] (2) the linearly absorption band which the compound of a general formula (1) has in the above-mentioned polymerization nature constituent -- a long wave -- the photopolymerization approach characterized by making a polymerization reaction cause using the multiple photon absorption of two or more photons by which induction was carried out by irradiating the laser light of the wavelength in which it is merit and linearly absorption does not exist.

[Embodiment of the Invention] Below, the mode of 2 photon polymerization nature constituent of this invention is described in detail. 2 photon polymerization constituent of this invention contains a two-photon absorption ingredient, a polymerization nature monomer, or polymerization nature oligomer at least, and is characterized by being the photopolymerization nature constituent which can be photopolymerized by two-photon absorption, and a two-photon absorption ingredient being the compound expressed with the following general formula (1).

General formula (1)

$$X2-(CR4=CR3)-m-C(=O)-(-CR1=CR2)-n-X1 </SUP> \text{ (among a formula) } X1 \text{ And } X2 \text{ The heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / a permutation, or] is expressed. It may be the same, or you may differ, respectively, and it is R1, R2, and R3. And R4 Inner some may join together mutually and may form a ring. the case where n and m are two or more -- two or more R1, R2, and R3 And R4 It may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0013] The compound expressed with a general formula (1) below is described in detail. It sets to a general formula (1) and is X1. And X2 The heterocycle radical which is not permuted [the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of the carbon atomic numbers 6-30 or / or the carbon atomic numbers 1-10 or] is expressed preferably, respectively.

[0014] X1 of a general formula (1) And X2 As an aryl group expressed, it is the aryl group which is not permuted [the permutation of the carbon atomic numbers 6-30, or] preferably, for example, phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenan friction mark nil can be mentioned, phenyl or naphthyl is desirable, and especially phenyl is desirable.

[0015] X1 of a general formula (1) And X2 As a heterocycle radical expressed, it is the heterocycle$$

[0016] X1 of a general formula (1) And X2 You may have a substituent further and the thing of a publication can be listed, for example to below as an example of this substituent, the shape of a chain of the carbon atomic numbers 1-20, and an annular alkyl group (for example, methyl --) The aryl group which is not permitted [the permutation of ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, and carbon numbers 6-18, or] For example, (phenyl, chlorophenyl, anisyl, isobutyl one, 1-naphthyl), The alkanyl radical of the carbon atomic numbers 2-20 (for example, vinyl, 2-methylvinyl), the alkanyl group (for example, ethynyl and 2-methyl ethynyl --) of the carbon atomic numbers 2-20 2-phenyl ethynyl and a halogen atom (it Cl(s) and Br(s) for example, F --) the amino group (for example, dimethylamino and diethylamino --) of 1) and carbon numbers 2-20 Dibutylamino, a cyano group, hydroxyl, a carboxyl group, the acyl group of the carbon atomic numbers 2-10 The alkoxy group of for example, (acetyl, benzoyl, a SARICHI roil and pivaloyl), and the carbon atomic numbers 1-20 For example, (methoxy, butoxy one and cyclohexyloxy), the aryloxy group of the carbon atomic numbers 6-18 The alkylidino group of for example, (phenoxy and 1-naphthoxy), and the carbon atomic numbers 1-20 For example, (phenylidino and 4-chloro phenylidino), the alkyl sulfonyl group of the carbon atomic numbers 1-20 For example, (a methane sulfonyl and a butane sulfonyl), the aryl sulfonyl group of the carbon atomic numbers 6-18 For example, (benzenesulphonyl and a PARATORUENN sulfonyl), the carbamoyl group of the carbon atomic numbers 1-10, The amide group of the carbon atomic numbers 1-10, the imide radical of the carbon atomic numbers 2-12, the acyloxy radical of the carbon atomic numbers 2-10, the alkoxy carbonyl group of the carbon atomic numbers 2-10, and the heterocycle radical (for example, pyridyl --) of the carbon atomic numbers 1-10 Aliphatic series heterocycles, such as aromatic series heterocycles, such as thienyl, a furil, thiazolyl, imidazolyl, and pyrazolyl, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, a thiopyran ring, a dioxane ring, and a dithiolane ring. [0017] It sets to a general formula (1) and is X1. And X2 A thing desirable as a substituent The shape of a chain of carbon numbers 1-16, an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-14, The aralkyl radical of carbon numbers 7-15, the alkoxy group of carbon numbers 1-16, the aryloxy group of carbon numbers 6-14, The amino group of carbon numbers 2-20, a halogen atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-17, They are the carbamoyl group of carbon numbers 1-10, the amide group of carbon numbers 1-10, and the heterocycle radical of the carbon atomic numbers 2-10. A thing desirable especially The shape of a chain of carbon numbers 1-10, an annular alkyl group, the aralkyl radical of carbon numbers 7-13, They are the aryl group of carbon numbers 6-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, the aryloxy group of carbon numbers 6-10, the amino group of carbon numbers 2-10, a chlorine atom, a bromine atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-11, the carbamoyl group of carbon numbers 1-7, and the amide group of carbon numbers 1-8. [0018] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 Independently, a hydrogen atom or a substituent is expressed and it is R1, R2, and R3, respectively. And R4 Inner some may join

together mutually and may form a ring. One desirable as a ring structure formed of them is R1, R3. It is the case where form ethylene, a propylene, or a butylene radical and a five-membered ring, six membered-rings, or seven membered-rings are formed, and is the case where a membered-ring or six membered-rings are formed more preferably.

[0019] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 As a substituent expressed, it is above-mentioned X1. And X2 The radical mentioned as a substituent of the radical expressed can be mentioned.

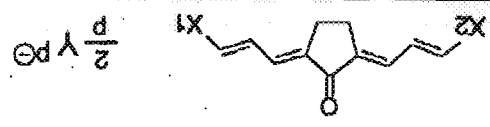
[0020] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 It may join together mutually [the arbitration of the quoted substituents / two], and a ring may be formed.

[0021] When n and m are two or more in a general formula (1), it is two or more R1, R2, and R3. And R4 It may be the same or you may differ, respectively.

[0022] In a general formula (1), they express the integer of 1-4 independently, respectively, also in it, as for n and m, 1-2 are the most desirable. The two-photon absorption ingredient compound of this invention was compounded by the aldol condensation reaction of a ketone compound and an aldehyde compound.

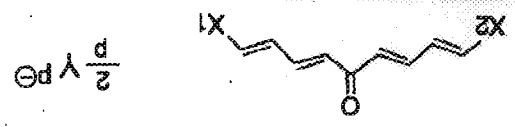
[0023] Although the example of the two-photon absorption ingredient shown by the general formula (1) used for this invention below is given, the range of this invention is not these things limited to seeing.

[Formula 1]



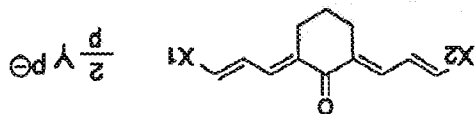
化合物番号	X1	X2	Y ⁺
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			ClO ₄ ⁻
(13)			PF ₆ ⁻
(14)			

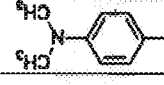
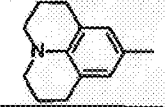
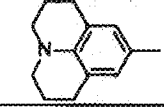
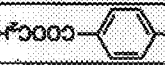
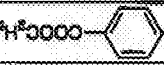
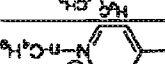
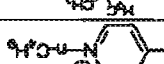
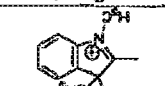
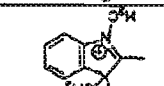
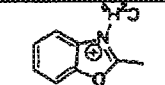
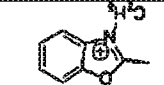
[0025]
[Formula 2]



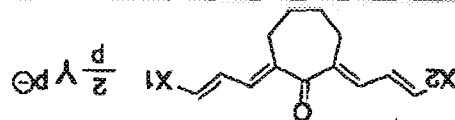
化合物番号	X1	X2	Yp ⁻
(15)			—
(16)			—
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			I ⁻
(27)			PF ₆ ⁻
(28)			ClO ₄ ⁻

[0026]
[Formula 3]



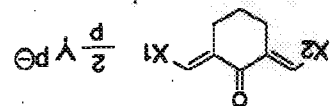
化合物番号	X1	X2	Y [⊖]
(29)			—
(30)			—
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			Br [⊖]
(41)			C10 ₄ [⊖]
(42)			PF ₆ [⊖]

[0027]
[Formula 4]



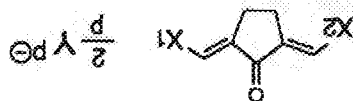
化合物番号	X1	X2	YPO ₂
(43)			—
(44)			—
(45)			—
(46)			—
(47)			—
(48)			—
(49)			—
(50)			—
(51)			—
(52)			—
(53)			—
(54)			ClO ₄ [⊖]
(55)			PF ₆ [⊖]
(56)			I [⊖]

[0028]
[Formula 5]



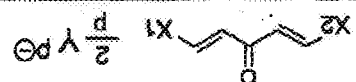
化合物番号	X1	X2	YPO ₂
(57)			—
(58)			—
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			ClO ₄ [−]
(69)			PF ₆ [−]
(70)			

[0029]
[Formula 6]



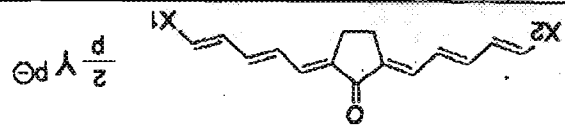
化合物番号	X1	X2	YPO
(71)			—
(72)			—
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			ClO4 ⁻
(83)			PF6 ⁻
(84)			

[0030]
[Formula 7]



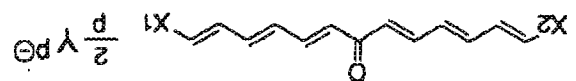
化合物番号	X1	X2	Y
(85)			—
(86)			—
(87)			—
(88)			—
(89)			—
(90)			—
(91)			—
(92)			—
(93)			—
(94)			—
(95)			—
(96)			I [⊖]
(97)			PF ₆ [⊖]
(98)			ClO ₄ [⊖]

[0031]
[Formula 8]



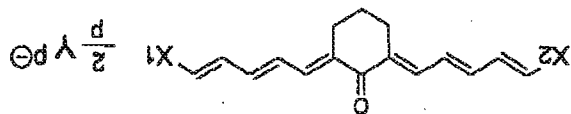
化合物番号	X1	X2	YPO
(99)			—
(100)			—
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			ClO_4^-
(111)			PF_6^-
(112)			

[0032]
[Formula 9]



化合物番号	X1	X2	Y [⊖]
(113)			—
(114)			—
(115)			—
(116)			—
(117)			—
(118)			—
(119)			—
(120)			—
(121)			—
(122)			—
(123)			—
(124)			1 [⊖]
(125)			ClO ₄ [⊖]
(126)			PF ₆ [⊖]

[0033]
[Formula 10]



化合物番号	X1	X2	Y-P
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			—
(132)			—
(133)			—
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			CO ₂ ⁻
(139)			PF ₆ ⁻
(140)			

[0034] The example of concrete composition of a two-photon absorption ingredient compound is shown.

[0035] Synthetic example 1 Synthetic p-(dimethylamino) **** leather aldehyde (17.5g, 0.1 mols) and cyclopentanone (4.2g, 0.05 mols) of a compound (1) were dissolved in isopropyl alcohol (2.4L), the methanol solution (1ml) of sodium methoxide was added, and it stirred at 40 degrees C for 1 hour. The crystal which filtered the crystal which the reaction followed on going on and deposited, added the methanol after dissolving the crystal with which it carried out the ** exception in chloroform, and deposited was filtered. 11.0g (55% of yield) of dark red crystals. The obtained compound checked structure by ¹H NMR.

¹H NMR(CDCl₃-d₁)
delta=2.86 (s, 4H, cyclopentane ring), 3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.76 (t, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.24 (d, 2H, methine chain).

[0036] Synthetic example 2 The compound (15) was compounded like the synthetic example 1 except using an acetone (2.9g, 0.05 mols) instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (15). 3.8g (20% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

1H NMR(CDCl₃-d₁)
delta=3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.38 (d, 4H, benzene ring), 6.46 (d, 2H, methine chain), 6.76 (m, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.48 (m, 2H, methine chain)

[0037] Synthetic example 3 Instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (29), the compound (29) was compounded like the synthetic example 1 except using a cyclohexanone (4.9g, 0.05 mols). 7.2g (35% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

1H NMR(DMSO-d₆)
delta=1.85 (m, 2H, cyclohexane ring), 2.75 (t, 4H, cyclohexane ring), 3.00 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.66 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.89 (m, 4H, methine chain), 7.50 (d, 2H, methine chain)

As the polymerization nature monomer or polymerization nature oligomer used for this invention, cationic polymerization nature compounds, such as radical polymerization nature compounds, such as acrylic ester and an acrylonitrile system compound, vinyl ether, methylene dioxolanes, and epoxide, etc. are mentioned, for example. Especially as a liquefied photo-setting resin for the Mitsuzo forms, epoxy compound is desirable at the point that a volumetric shrinkage is comparatively small, and an urethane acrylate system is desirable in respect of a heat characteristic and a mechanical characteristic.

[0038] As an example of a photo-setting resin, urethane acrylate systems, such as epoxy system resin, such as the Asahi Denka Kogyo make, HS-681, the product made from DMS-SOMOS, SOMOS8100, the Japan Synthetic Rubber make, SCR-8100 series, a product made from Vantico, and SL-7540, the product made from de MEKKU, SCR-701 and the Teijin, Ltd. make, and TSR-1938, are mentioned. [0039] The constituent of this invention may contain the binder and the solvent by request further. As an example of a solvent, ester, methyl ethyl ketones, such as butyl acetate, ethyl lactate, and a cellosolve acetate, Ketones, such as a cyclohexanone and methyl isobutyl ketone, Dichloromethane, Amides [such as halogenated hydrocarbon, N,N-dimethylformamide,], such as 1,2-dichloroethane and chloroform, Sulfoxides, such as a JIMBCHISU sulfoxide Hydrocarbons, such as sulfones, such as a sulfonane, a cyclohexane, and toluene; A tetrahydrofuran, Ether, such as ethyl ether and dioxane; Ethanol, n-propanol, Alcohols, such as isopropanol and n-butanol diacetone alcohol; Fluorine system solvents, such as 2, 2, 3, and 3-tetra-FURORO propanol; Ethylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as the ECHIRENN glycol monomethyl ether and the PUROPIRENN glycol monomethyl ether can be mentioned. the above-mentioned solvent is independent in consideration of the solubility of the compound to be used -- or two or more sorts can be combined and it can use. In the constituent of this invention, you may add [for the purpose of various kinds of additives, such as a polymerization initiator, an antioxidant, UV absorbent a plasticizer, and lubricant,] further.

[0040] As an example of a giant-molecule binder, for example Gelatin, a cellulosic, a dextran, Natural organic polymeric-materials [such as rosin and rubber,], and polyethylene, polypropylene, Hydrocarbon system resin, such as polystyrene and a polyisobutylene, A polyvinyl chloride, Vinyl system resin, such as a polyvinylidene chloride and a polyvinyl chloride polyvinyl acetate copolymer; Polymethylacrylate, Acrylic resin, such as BORMETA ksil acid methyl; synthetic organic macromolecules, such as an initial condensate of thermosetting resin, such as polyvinyl alcohol, chlorinated polyethylene, an epoxy resin, butyral resin, a rubber derivative, and phenol-formaldehyde resin, can be mentioned. The constituent of this invention may be liquefied according to an application, or may be a solid-state-like.

[0041] Next, 2 photon polymerization method of this invention is described. The laser light of the wavelength in which it is long wavelength and linearity absorption does not exist from the linearity

absorption band which the compound of a general formula (1) has as the laser light source to be used is used. Specifically, the solid state laser which has oscillation wavelength, the semiconductor laser which has the oscillation wavelength near 780nm, solid state laser, semiconductor laser, solid state laser which have the oscillation wavelength of the range of 620-680nm, etc. can be used near the main wavelength of 1000nm.

[Example] Although this invention is explained in more detail below based on a concrete example, the range of this invention is not limited to them.

Example 1 (example of 2 photon polymerization using 1053nm laser light)
 Polymerization liquid presentation two-photon absorption ingredient (Table 1) 0.1 mass sections
 ultraviolet-rays hardening resin Dee MEKKU SCR-701 The 100 mass sections [0043] Example
 polymerization liquid presentation ultraviolet-rays hardening resin of a comparison Dee MEKKU SCR-701 were used without adding a two-photon absorption ingredient.
 [0044] The laser beam with performance-evaluation wavelength [of 1053nm], 250mW [of average power], and cusp power 1kW, a pulse width 3ps, and a repeat frequency of 82Hz was condensed to about 100 micrometers through the f=300mm lens, and it irradiated. The existence of hardening was judged visually. A result is shown in Table 1.

[Table 1]
 (表 1)

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(1)	有	本発明
(9)	有	本発明
(16)	有	本発明
(31)	有	本発明

[0046]

Example 2 (example of 2 photon polymerization using 780nm laser light)
 Polymerization liquid presentation two-photon absorption ingredient (Table 2) 0.1 mass sections
 ultraviolet-rays hardening resin Dee MEKKU SCR-701 The 100 mass sections [0047] The laser beam with performance-evaluation wavelength [of 780nm], 40mW [of average power], and cusp power 7kW, a pulse width 100fs, and a repeat frequency of 48MHz was condensed to about 100 micrometers through the f=300mm lens, and it irradiated. The existence of hardening was judged visually. A result is shown in Table 2.

[Table 2]
 (表 2)

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(16)	有	本発明
(18)	有	本発明
(22)	有	本発明
(89)	有	本発明

[0049]

[Effect of the Invention] From the above evaluation result, it can respond to the various wavelength of the laser light to be used, and 2 photon polymerization constituent with sufficient 2 photon polymerization effectiveness can be offered.

[Translation done.]